

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 11/00, 17/00, B41M 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/01516 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Januar 1999 (14.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03708 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1998 (18.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 27 766.7 30. Juni 1997 (30.06.97) DE 197 53 831.2 5. Dezember 1997 (05.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). KÖNIG, Günther [DE/DE]; Leiningerstrasse 20, D-67133 Maxdorf (DE). SENS, Rüdiger [DE/DE]; Faselwiese 15, D-67069 Ludwigshafen (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PIGMENT PREPARATIONS FOR THE INK-JET PRINTING (54) Bezeichnung: PIGMENTZUBEREITUNGEN FÜR DAS INK-JET-VERFAHREN (57) Abstract <p>The invention relates to pigment preparations for ink-jet printing, containing the following substantial constituents: A) at least one fine-particle organic or inorganic pigment, B) a dispersion agent based on aryl sulfonic acid formaldehyde condensation products or oxalkylated phenols and C) water. The invention also relates to a method for printing flat or three-dimensional substrates using the ink-jet printing method.</p> (57) Zusammenfassung <p>Pigmentzubereitungen für das Ink-Jet-Verfahren, enthaltend A) mindestens ein feinteiliges, organisches oder anorganisches Pigment, B) ein Dispergiemittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder von oxalkylierten Phenolen und C) Wasser als wesentliche Bestandteile, sowie ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten im Ink-Jet-Verfahren.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Pigmentzubereitungen für das Ink-Jet-Verfahren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentzubereitungen für das Ink-Jet-Verfahren, welche

- 10 A) mindestens ein feinteiliges, organisches oder anorganisches Pigment,
- B) ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder von oxalkylierten Phenolen und
- 15 C) Wasser

als wesentliche Bestandteile enthalten.

- 20 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten im Ink-Jet-Verfahren, bei welchem diese Pigmentzubereitungen eingesetzt werden.
- 25 An die Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren) eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren und das dispergierte, nicht gelöste,
- 30 Farbmittel soll sich nicht absetzen, sie dürfen nicht zu einer Verstopfung der Druckerdüse führen, was ebenfalls insbesondere bei pigmenthaltigen, also dispergierte Farbmittelteilchen enthaltenden, Tinten problematisch sein kann, und schließlich sollen sie umweltverträglich sein, d.h. weitgehend auf Wasser als
- 35 flüssiger Phase basieren und organische Lösungsmittel allenfalls in geringen Mengen enthalten. Außerdem müssen auch die erhaltenen Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechtheit und Wasserechtheit bzw. Waschechtheit bei Druck auf
- 40 textilem Substrat, aufweisen.

In den bekannten Ink-Jet-Tinten ist neben Pigment, Dispergiermittel und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln gleichzeitig auch die Bindemittelkomponente enthalten, wobei es sich z.B. um UV-

- 45 härtbare Bindemittel (EP-A-658 607, JP-A-48922/1996) oder thermisch härtbare Bindemittel (EP-A-753 552, EP-A-412 548) handelt.

2

In diesen Tinten müssen die einzelnen Bestandteile genau aufeinander abgestimmt sein, um lagerstabile, nicht koagulierende, Tinten mit gutem Laufverhalten und guten Echtheiten zu erhalten, was zu Schwierigkeiten führen kann.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Pigmentzubereitungen bereitzustellen, welche vorteilhafte Anwendung im Ink-Jet-Verfahren finden können.

10 Demgemäß wurden die eingangs definierten Pigmentzubereitungen gefunden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten ein feinteiliges, organisches oder anorganisches Pigment. Als organisches
15 Pigment sind hierbei auch Küpenfarbstoffe zu verstehen. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

20

Beispiele für geeignete Pigmente (A) sind dabei:

Organische Pigmente:

25

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17,
22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49,
30 49:1, 52:1, 52:2, 53,
53:1, 53:3, 57:1, 63, 251, 112, 146,
170, 184, 210 und 245;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65,
97, 151 und 183;

35

- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16,
17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174,
40 176 und 188;

45

- 3
- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168
(C.I. Vat Orange 3);
 - 5 - Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
C.I. Pigment Violet 31;
 - Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108
(C.I. Vat Yellow 20);
 - 10 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206
C.I. Pigment Violet 19;
 - Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
 - 15 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
 - Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24
(C.I. Vat Yellow 1);
 - 20 - Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60
(C.I. Vat Blue 4)
und 64 (C.I. Vat Blue 6);
 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69;
25 C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61;
C.I. Pigment Red 257 und 260;
30 C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173
und 185;
 - Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31
(C.I. Vat Violet 1);
 - 35 - Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und
153;
C.I. Pigment Green 8;
 - 40 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43
(C.I. Vat Orange 7);
C.I. Pigment Red 194
(C.I. Vat Red 15);
 - 45

4

- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179
(C.I. Vat Red 23),
190 (C.I. Vat Red 29) und 224;
C.I. Pigment Violet 29;

5

- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,
15:3, 15:4, 15:6 und 16;
C.I. Pigment Green 7 und 36;

10

- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216
(C.I. Vat Orange 4);

15 - Thioindigopigmente:

- C.I. Pigment Red 88 und 181
(C.I. Vat Red 1);
C.I. Pigment Violet 38
(C.I. Vat Violet 3);

20 - Triarylcarboniumpigmente:

- C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und
169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;

25

- C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);

30 - C.I. Pigment Brown 22;

Küpenfarbstoffe (außer den bereits oben genannten):

- C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46,
48, 49 und 50;

35

- C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und
31;

40 - C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41,
51, 52 und 61;

- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21;

45

5

- C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 und 74;
- 5 - C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und 49;
- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 10 83 und 84;
- C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65;

15 anorganische Pigmente:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
- 20 - Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- 25 - Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Kobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramarin-
grün;
- 30 Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau;
- 35 Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;
- 40 Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- 45 Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;

6

- 5 Eisenoxidgegelb (C.I. Pigment Yellow 42);
Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53;
C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chrom-
titangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzink-
sulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35);
Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zink-
gelb, Erdalkalichromate; Neapelgelb;
Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);
- 10 - Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis
beschichteter Metallplättchen;
Perlglanzpigmente auf der Basis metall-
oxidbeschichteter Glimmerplättchen;
Flüssigkristallpigmente.
- 15 Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere
verlackte BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente
(insbesondere Diarylgelbpigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpig-
mente, Disazopyrazolonpigmente), Chinophthalonpigmente, Phthalo-
20 cyaninpigmente, Triarylcarbonumpigmente (Alkaliblaupigmente,
Farbstoffsalze mit komplexen Anionen) und Ruß zu nennen.
- Das enthaltene Pigment sollte möglichst feinteilig sein. Bevor-
zugt haben 95 %, besonders bevorzugt 99 %, der Pigmentteilchen
25 eine Teilchengröße $\leq 1 \mu\text{m}$.
- Die Pigmentteilchen können unterschiedliche Form aufweisen und
dementsprechend das Fließverhalten der Pigmentzubereitungen be-
einflussen. Nichtisometrische Pigmentteilchen führen in der Regel
30 zu höheren Fließviskositäten und zeigen oft kein Newtonsches
Fließverhalten, während isometrische Pigmentteilchen im allge-
meinen bei gleicher Pigmentkonzentration niedriger viskose Zu-
bereitungen ergeben und meist Newtonsches Fließverhalten zeigen.
- 35 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten in der Regel
0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, Pigment (A).
- Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzube-
reitungen ein wasserlösliches Dispergiermittel auf der Basis
40 eines oder mehrerer Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationspro-
dukte (B1) oder eines oder mehrerer wasserlöslicher oxalkylierter
Phenole (B2).
- Als Dispergiermittel (B1) sind Kondensationsprodukte mit einem
45 Sulfonsäuregruppengehalt von maximal 40 Gew.-% bevorzugt.

7

Die Kondensationsprodukte (B1) sind durch Sulfonieren aromatischer Verbindungen wie Naphthalin selbst oder Naphthalin enthaltender Gemische und anschließendes Kondensieren der gebildeten Arylsulfonsäuren mit Formaldehyd erhältlich.

5

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung des Dispergiermittels (B1) in Gegenwart von aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen, deren Anhydriden oder Mischungen dieser Verbindungen.

10

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Arylsulfonsäuren kommt insbesondere ein Gemisch solcher aromatischer Verbindungen in Betracht, die durch thermische Spaltung eines naphthenischen Rückstandsöls und Fraktionieren der Spaltprodukte erhältlich sind. Die naphthenischen Rückstandsöle fallen beispielsweise beim Cracken von Leichtbenzin an und werden auch als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle bezeichnet. Das naphthenische Rückstandsöl wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 1700°C thermisch gespalten. Die Spaltprodukte werden dann einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Die bei Normaldruck (1013 mbar) von 100 bis 120°C übergehende Fraktion wird gesammelt und als aromatische Verbindung der Sulfonierung zugeführt. Eine solche Fraktion wird bei dem bekannten Acetylen-Öl-Quench-Prozeß üblicherweise als Nebenprodukt erhalten (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Volume A1, Seiten 107 bis 112).

Diese Aromatenfraktion besteht aus einer Mischung vieler aromatischer Substanzen, deren Struktur und Menge praktisch nicht im einzelnen ermittelt werden kann. Folgende Arylverbindungen sind die hauptsächlichsten Vertreter dieser Aromatenfraktion:

	Gew.-% in der Aromatenfraktion
35 Naphthalin	30 - 55
2-Methylnaphthalin	5 - 15
1-Methylnaphthalin	4 - 10
Inden	3 - 10
40 Diphenyl	1 - 5
Methylinden	1 - 5
Acenaphthen	1 - 4

Die Aromatenfraktion enthält außerdem an identifizierten Bestandteilen in Mengen von 0,1 bis etwa 2 Gew.% folgende Arylverbindungen: Fluoren, Indan, Methylstyrol, Phenanthren, Methylindan, Dimethylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Xylole, Tetralin, Styrol,

8

Methylethylbenzol, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Acetnaphthylen und Toluol.

Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel α - und β -Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der α - zu den β -Isomeren üblicherweise 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt.

Als zugesetzte Carbonsäure eignen sich aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate, wie Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoesäure, Trimellitsäure, Phenylelessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Diphenylelessigsäure, m-Hydroxybenzoesäure, Benzol-tetracarbonsäure oder Säureanhydride wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.

Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, natürlichen oder synthetischen Ursprungs, beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotridecansäure.

Weiterhin sind auch Mischungen von Anhydriden, Mischungen von Carbonsäuren, Mischungen von Salzen der in Betracht kommenden Carbonsäuren sowie Mischungen von Carbonsäuren und Anhydriden von Interesse. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalisalze in Betracht, die beispielsweise durch Neutralisation dieser Carbonsäuren mit Natronlauge, Kalilauge, Lithiumhydroxid, Soda, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Ammoniak oder Alkanolaminen wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin erhältlich sind.

Besonders bevorzugt sind Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure.

Für die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen besonders bevorzugte Dispergiermittel (B1) enthalten

9

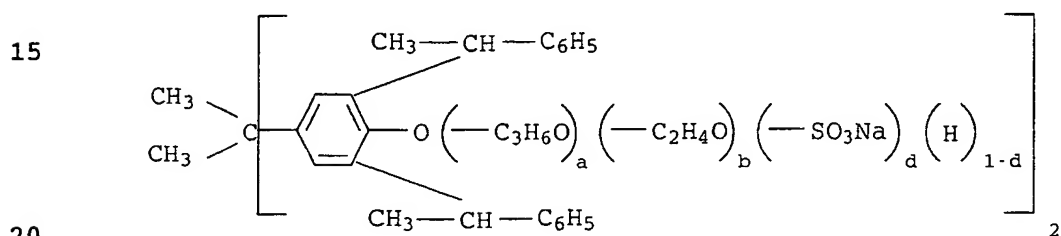
50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und

3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, aromatische oder 5 langkettige aliphatische Carbonsäuren, deren Salze oder deren Anhydride oder Mischungen davon.

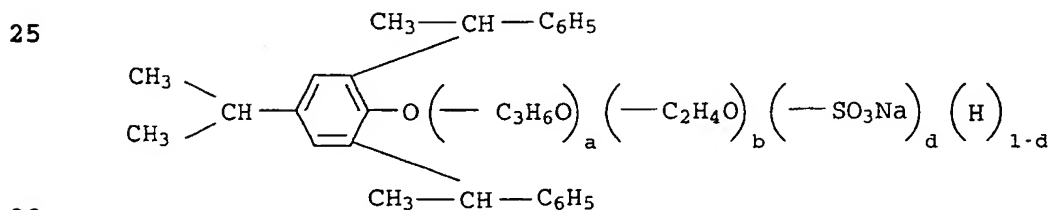
Die Dispergiermittel (B1) sind bekannt und z.B. in der US-A-5 186 846 beschrieben.

10

Als Dispergiermittel (B2) sind oxalkylierte Phenole der Formel I bzw. II



(I)



(II)

in denen

35

a 0 bis im Mittel 125,

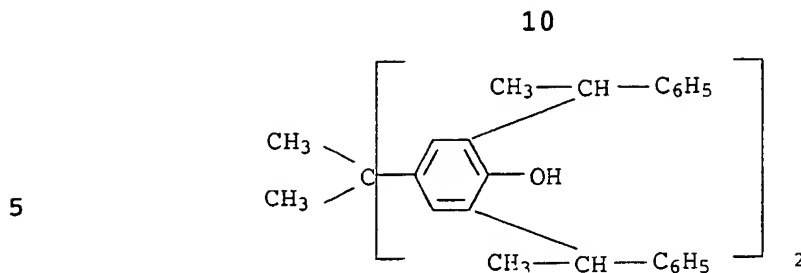
b im Mittel 37 bis 250, wobei im Falle $b > 37$ das Verhältnis $b:a$ mindestens 1:1 ist, und

40

d 0 oder 1 bedeuten,

oder deren Gemische bevorzugt.

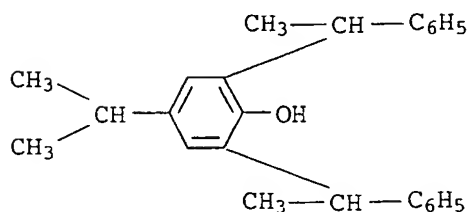
45 Die Produkte der Formel I und II können durch Umsetzen der Phenolderivate der Formel III oder IV



(III)

10

15



(IV)

20

mit Propylenoxid und folgender Umsetzung des Adduktes mit Ethylenoxid oder durch Umsetzen von III und/oder IV mit Ethylenoxid erhalten werden. Gegebenenfalls werden die Addukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid vollständig oder partiell zu Schwefelsäurehalbester umgesetzt und die erhaltenen Halbester mit alkalisch wirkenden Mitteln neutral gestellt.

Die Phenole der Formel III und IV können durch Umsetzen von Phenol oder 2,2-(p,p'-Bishydroxydiphenyl)propan mit 3 oder 4 mol Styrol in Gegenwart von Säure als Katalysator erhalten werden. Die Phenole III und IV werden nach bekannten Verfahren zuerst mit Ethylenoxid oder nur mit Ethylenoxid in Gegenwart von sauer oder alkalisch wirkenden Katalysatoren zu den entsprechenden Oxalkylierungsprodukten I und II mit d=0 umgesetzt. Die Oxalkylierung kann z.B. nach dem in der US-A-2 979 528 beschriebenen Verfahren erfolgen. Für den Fall $b > 37$ muß der Quotient

$$\frac{b}{a} > 1 \text{ sein.}$$

40

Die Schwefelsäurehalbester werden durch Reaktion der Oxalkylierungsprodukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid hergestellt, wobei die Menge so gewählt werden kann, daß alle freien Hydroxygruppen oder nur ein Teil sulfatiert wird. Im letzteren Falle entstehen Gemische aus Verbindungen der Formel I und II, die freie und sulfatierte Hydroxygruppen enthalten. Zur Verwendung als Dispergiermittel werden die bei der Umsetzung

11

erhaltenen Halbester der Schwefelsäure in wasserlösliche Salze überführt. Als solche kommen vorteilhaft die Alkalimetallsalze, z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze, in Betracht. Dabei sind im Falle von Chlorsulfonsäure zwei Äquivalente, bei Schwefeltrioxid ein Äquivalent basisch wirkender Verbindungen erforderlich. Als letztere verwendet man zweckmäßigerweise wäßriges Alkalimetallhydroxid. Bei der Neutralisation sollte die Temperatur 70°C nicht überschreiten. Die erhaltenen Salze können in Form von wäßrigen Lösungen oder auch als solche isoliert und in fester Form verwendet werden.

Bevorzugt sind Dispergiermittel (B2), bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 37 bis 250 und d 0 bis im Mittel 0,5 ist. Besonders bevorzugt sind Dispergiermittel (B2), bei denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.

Die Dispergiermittel (B2) sind bekannt und z.B. in der US-A-4 218 218 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, Dispergiermittel (B).

Wasser stellt den Hauptbestandteil (C) der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen dar. Sein Gehalt beträgt in der Regel 35 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-%.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als zusätzliche Komponente (D) ein Mittel mit wasserrückhaltender Wirkung, welches sie für das Ink-Jet-Verfahren besonders geeignet macht.

Als Komponente (D) eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte C₃-C₈-Alkanole wie Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit, Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit, wobei die C₃-C₆-Alkanole, darunter vor allem Sorbit, besonders bevorzugt sind.

Weiterhin eignen sich als Komponente (D) Polyalkylenglykole, worunter auch die niederen (Di-, Tri- und Tetra-) Alkylenglykole verstanden werden sollen. Bevorzugt sind Polyalkylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500, wobei Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von ≤ 800 besonders bevorzugt sind.

12

Für die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen ist als Komponente (D) oft eine Kombination von mehrwertigem Alkohol und Polyalkylenglykol besonders geeignet (in der Regel 0,1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung).

Weiterhin eignen sich zur Aufrechterhaltung der Fluidität der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen schwer verdampfbare, wasserlösliche Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon, 2-Pyrrolidon und Ethoxylierungsprodukte von Glycerin und Pentaerythrit, die in Mengen von 0 bis 15 Gew.-% zugesetzt werden können.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für (wäßrige) Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel (wie Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylenharnstoff), Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer und Antistatikmittel. Wenn diese Mittel Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel ≤ 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 20 mm²/sec, vorzugsweise 2 bis 15 mm²/sec auf.

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen beträgt in der Regel 20 bis 70 mN/m.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man mischt das Pigment, beispielsweise in Form eines Preßkuchens, zusammen mit dem Dispergiermittel und gegebenenfalls Polyalkylenglykol in Gegenwart von Wasser und dispergiert in einer geeigneten Apparatur vor. Die resultierende Mischung mahlt man dann in einer Mühle, um die gewünschte Pigmentteilchengröße einzustellen. Schließlich nimmt man die EndEinstellung vor, indem man noch entsprechende Mengen Wasser, gegebenenfalls Polyalkylenglykol und/oder mehrwertigen Alkohol und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel

13

zusetzt und nach dem Mischen mittels eines Siebs, vorzugsweise mit einer Porengröße von 1 µm, filtriert.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können vorteilhaft in dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten in Ink-Jet-Verfahren eingesetzt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen auf das Substrat aufdruckt und den erhaltenen Druck anschließend fixiert.

10

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wäßrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

25

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Die beim erfindungsgemäßen Druckverfahren auf die Verdrückung der Pigmenttinte folgende Fixierung des Druckes kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Man kann anschließend ein Bindemittel, gewünschtenfalls in Form einer bevorzugt wäßrigen Dispersion oder Emulsion, auftragen und dessen Härtung (chemische Vernetzung des Bindemittels selbst) oder eine physikalische Trocknung der Bindemitteldispersion oder -emulsion bewirken, oder man kann eine Folie (z.B. Polyethylenterephthalat) auflaminieren und so den Druck insbesondere vor Wasser und Licht schützen.

Für das Aufbringen des Bindemittels eignen sich prinzipiell alle Verfahren, mit denen eine strukturierte oder unstrukturierte Beschichtung erzeugt werden kann. Genannt seien z.B. die Techniken des Siebdrucks, Klotzens und Spritzens und andere Techniken der vollflächigen Beschichtung wie Rollcoaten, Offsetdruck, Flexo-

14

druck und Gießverfahren, wobei die Techniken des Spritzens, Druckens und Rollcoatens besonders geeignet sind.

Zur Fixierung des Druckes sind im Prinzip alle Arten von Bindemittelsystemen geeignet, da eine Verträglichkeit mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Pigmentzubereitungen aufgrund der separaten Applikation nicht gegeben sein muß.

Man kann strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende ("lufttrocknende") Bindemittel (also chemisch vernetzende Bindemittel) oder physikalisch trocknende Bindemitteldispersionen oder -emulsionen, bei denen die flüssige Phase (Wasser oder organisches Lösungsmittel) verdampft, z.B. solche auf Basis von Nitrocellulose, einsetzen.

Bei den strahlungshärtbaren Bindemitteln handelt es erfindungsgemäß um Bindemittel, die durch Strahlung hoher Energie, d.h. elektromagnetische Strahlung insbesondere von 220 bis 450 nm (UV-Strahlung), oder Elektronenstrahlen, zu härten sind. Geeignet sind sowohl radikalisch als auch kationisch polymerisierbare Bindemittelkomponenten sowie auch deren Mischungen.

Derartige Bindemittelsysteme sind allgemein bekannt und z.B. in Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, SITA Technology, London (1991), in The Printing Ink Manual, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International), London (1989), UV & EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London (1984) und in der Firmenschrift Vinyl Ethers, The Innovative Challenge, BASF Aktiengesellschaft (1997) beschrieben.

Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien acrylatgruppenhaltige, vinylgruppenhaltige und/oder epoxygruppenhaltige Monomere, Prepolymere und Polymere und deren Mischungen genannt.

Bei den acrylatgruppenhaltigen Bindemitteln handelt es sich insbesondere um Prepolymere auf Acrylat- oder Methacrylatbasis, wobei die Acrylatverbindungen besonders geeignet sind.

Bevorzugte (Meth)Acrylat-Verbindungen enthalten in der Regel 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 und vor allem 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) der (Meth)Acrylatverbindungen beträgt bevorzugt ≤ 15000 , besonders bevorzugt ≤ 5000 , ganz besonders bevorzugt 180 bis 3000 g/mol (bestimmt durch

15

Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Als (Meth)Acrylatverbindungen seien z.B. (Meth)acrylsäureester und
5 insbesondere Acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind zweiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Ver-
10 treter, z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte und propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, drei- und höherwertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan,
15 Butantriol, Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierten Alkohole.

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch
20 Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Der Alkoxylierungsgrad kann je Hydroxylgruppe bis zu 10 betragen, d.h., 1 mol Hydroxylgruppe kann mit bis zu 10 mol Alkylenoxid alkoxyliert sein.

25

Als (Meth)Acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt, die gesättigt oder ungesättigt sein können.

30

Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltigen Polyester
35 sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren, eingesetzt werden. Als Polyole kommen
40 die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyalkylenglykole auf Basis von Ethylenglykol und Propylenglykol in Betracht.

45

16

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie in der EP-A-279 303 beschrieben, aus (Meth)Acrylsäure, Polycarbonsäure und Polyol hergestellt werden.

- 5 Weiterhin kann es sich bei den Acrylatverbindungen um Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

Epoxid(meth)acrylate sind z.B. solche, wie sie durch dem Fachmann bekannte Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Mono-, Di- oder

- 10 Polyglycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)Acrylsäure erhältlich sind.

Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw.

- 15 Diisocyanaten.

Außerdem seien Melaminacrylate und Siliconacrylate genannt.

Die Acrylatverbindungen können auch nichtionisch modifiziert

- 20 (z.B. mit Aminogruppen versehen) oder ionisch modifiziert (z.B. mit Säuregruppen oder Ammoniumgruppen versehen) sein und in Form bevorzugt wäßriger Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt werden (z.B. EP-A-704 469, EP-A-12 339).

- 25 Weiterhin können die in Substanz vorliegenden Acrylatpolymere zur Einstellung der gewünschten Viskosität mit sog. Reaktivverdünnern gemischt werden.

Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppen-

- 30 haltige Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid und Vinyl-ether, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Amyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolmono- und -divinylether, Di-, Tri-
35 und Tetraethylenglykolmono- und -divinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Polyethylenglykolmethylvinylether, Butandiolmono- und -divinylether, Hexandiolmono- und -divinylether, Cyclohexandimethanolmono- und -divinylether, Trimethylolpropantrivinyl-
40 ether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofurandivinylether, Vinylester, wie Vinylacetat, -propionat, -stearat und -laurat, und Vinylaromaten, wie Vinyltoluol, Styrol, 2- und 4-Butylstyrol und 4-Decylstyrol, sowie acrylathaltige Monomere, wie Phenoxyethylacrylat, tert.-Butyl-
45 cyclohexylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat.

Vinylgruppenhaltige Verbindungen können auch direkt als kationisch polymerisierbare Bindemittel eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Bindemittel sind epoxy-
5 gruppenhaltige Verbindungen, wie Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Sojabohnenöl, (3',4'-Epoxycyclohexylmethyl)-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und Glycidylether, z.B. Butandiol diglycidylether, Hexandiol diglycidylether, Bisphenol-A-Diglycidylether und Pentaerythritbiglycidylether, wobei ebenfalls kationisch polymerisierbare Monomere,
10 z.B. ungesättigte Aldehyde und Ketone, Diene wie Butadien, Vinylaromaten wie Styrol, N-substituierte Vinylamine wie Vinylcarbazol und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran, mitverwendet werden können.

15

Insbesondere wenn die Bindemittelhärtung mittels UV-Strahlung erfolgen soll, empfiehlt es sich, das Bindemittel zusammen mit einem Photoinitiator, welcher die Polymerisation in Gang setzt, auf den Druck aufzubringen.

20

Für radikalische Photopolymerisationen, also die Polymerisation von Acrylaten und gewünschtenfalls Vinylverbindungen, geeignete Photoinitiatoren sind z.B. Benzophenon und Benzophenonderivate wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorbenzophenon, Acetophenonderivate wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Acylphosphinoxide wie
25 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bisacylphosphinoxide.

Für kationische Photopolymerisationen, also die Polymerisation von Vinylverbindungen oder epoxygruppenhaltigen Verbindungen, geeignete Photoinitiatoren sind z.B. Aryldiazoniumsalze wie 4-Methoxybenzoldiazoniumhexafluorophosphat, Benzoldiazoniumtetrafluoroborat und Toluoldiazoniumtetrafluoroarsenat, Aryliodoniumsalze wie Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat, Arylsulfoniumsalze wie Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat, Benzol- und Toluolsulfoniumhexafluorophosphat und Bis-[4-diphenylsulfonio-phenyl]sulfidbis-hexafluorophosphat, Disulfone wie Diphenyldisulfon und Phenyl-4-tolyldisulfon, Diazodisulfone, Imido-triflate, Benzoin-tosylate, Isochinoliniumsalze wie N-Ethoxyisochinoliniumhexafluorophosphat, Phenylpyridiniumsalze wie N-Ethoxy-4-phenylpyridiniumhexafluorophosphat, Picoliniumsalze wie N-Ethoxy-2-picoliniumhexafluorophosphat, Ferroceniumsalze und Titanocene.
40 45

18

Wenn die Anwesenheit eines Photoinitiators erforderlich ist, so wird er in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels eingesetzt.

5

Bei den thermisch härtbaren Bindemitteln erfolgt die Vernetzung in der Regel über Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen.

- 10 Diese Bindemittelsysteme sind ebenfalls allgemein bekannt und z. B. in Glasurit-Handbuch Lacke und Farben der BASF Farben + Fasern AG, Vincentz Verlag, Hannover (1984) und in Lackharze Chemie, Eigenschaften, Anwendungen, Karl Hauser Verlag, München/Wien (1996) beschrieben.

15

Besonders geeignet sind z.B. durch Polykondensation vernetzende Bindemittel auf Basis von methyolgruppenhaltigen Acrylaten.

Als bevorzugte Systeme seien dabei z.B. Mischungen von

20

1 bis 10 Gew.-% N-Methylol(meth)acrylamid oder deren C₁-C₄-Alkyl-ethern und gewünschtenfalls Halogenhydringruppen enthaltenden Monomeren wie 2-Hydroxy-3-chlorpropylenacrylat und

- 25 90 bis 99 Gew.-% Comonomeren, z.B. aus der Gruppe Butadien, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid, (Meth)Acrylnitril, (Meth)Acrylsäure- und Vinylester mit bis zu 12 C-Atomen, Vinylchlorid und N-Vinylpyrrolidon,

- 30 genannt, wie sie beispielsweise in der DE-A-16 19 656 beschrieben werden.

Unter Einwirkung von Säuren bzw. unter Wärmeeinfluß Protonen abspaltenden Verbindungen wie Ammoniumphosphaten bewirken die

- 35 methyolgruppenhaltigen Acrylsäurederivate zusätzliche Vernetzung.

Beispiele für lufttrocknende Bindemittel, bei denen aliphatische Doppelbindungen durch Einwirkung von Luftsauerstoff oxidativ ver-

- 40 netzt werden, sind trocknende Öle wie Leinöl, Holzöl und Saffloröl.

Wird das Bindemittel in Form einer Dispersion oder Emulsion auf den mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen erzeugten

- 45 Druck aufgebracht, was beim erfindungsgemäßen Druckverfahren bevorzugt ist, so beträgt der Bindemittelgehalt in diesen

19

Dispersionen bzw. Emulsionen in der Regel 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%.

Üblicherweise wird so viel Bindemittel eingesetzt, daß sich ein
5 etwa 1 bis 30 µm dicker (trockener) Schutzfilm auf dem Druck aus-
bildet.

Die anschließende Härtung des Bindemittels, d.h. die Fixierung
des Drucks, kann beim Einsatz von strahlungshärtbaren Bindemit-
10 teln in üblicher Weise mit Hilfe energiereicher Strahlung erfol-
gen. Hierzu bestrahlt man den Druck entweder unter Inertgas-
atmosphäre (z.B. Stickstoff) mit Elektronen (Elektronenstrahl-
härtung) oder mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung,
bevorzugt in Wellenlängenbereich von 220 bis 450 nm. Die gewähl-
15 ten Lichtintensitäten sind dabei an die Härtungsgeschwindigkeit
anzupassen, um einen Abbau des Farbmittels zu vermeiden. Bei
einer Lampenleistung von 120 bis 240 W/cm kann die Härtungsge-
schwindigkeit z.B. je nach Konzentration und Art des Photo-
initiators bis zu 100 m/min betragen.

20

Bei Verwendung von thermisch härtbaren Bindemitteln kann man die
Härtung ebenfalls auf an sich bekannte Art mit Hilfe von Heiß-
luft, Heißdampf, IR-Strahlung oder Mikrowellenstrahlung vorneh-
men.

25

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können auf alle Arten
von Substratmaterialien gedruckt werden. Als Substratmaterialien
seien z.B.

- 30 - cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz
und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig
beschichtet sein können,
- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke
35 aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legie-
rungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig
beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die
40 ebenfalls beschichtet sein können,
- polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide,
Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Poly-
acrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Poly-
45 vinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinyl-
pyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere,

20

biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,

- textile Materialien wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe,
- Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,
- Lebensmittel und Kosmetika

genannt.

- 20 Das Substratmaterial kann dabei flächig oder dreidimensional gestaltet sein und sowohl vollflächig als auch bildmäßig mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen bedruckt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich als Ink-Jet-Tinten mit insgesamt vorteilhaften Anwendungseigenschaften, vor allem gutem Laufverhalten, aus und ergeben Drucke hoher Licht- und Wasserechtheit.

Beispiele

- 30 I) Herstellung erfindungsgemäßer Pigmentzubereitungen

- 15 g Pigment, 15 g Polyethylenglykol (mittl. Molekulargewicht: 400), 7,5 g eines Dispergiermittels (B1') auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, das zusätzlich noch Benzoesäure enthält und in der US-A-5 186 846 als Dispergiermittel 3 beschrieben ist, bzw. 7,5 g eines Dispergiermittels (B2') auf Basis eines oxalkylierten Phenols, das in der US-A-4 218 218 als Dispergiermittel 13 beschrieben ist, 0,37 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd und 0,75 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff wurden mit Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt. Dann wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 gestellt.

45

21

Anschließend wurde die Mischung so lange in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen, bis 99 % der Pigmentteilchen eine Größe von kleiner 1 µm aufwiesen.

- 5 Zur Endeinstellung wurden 26,7 g (4 gew.-%ige Zubereitungen) bzw. 33,3 g (5 gew.-%ige Zubereitungen) Mahlgut mit weiteren 4 g des Polyethylenglykols, 0,1 g 50 gew.-%iger wäßriger Lösung von Glutardialdehyd, 0,3 g 47 gew.-%iger wäßriger Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff und 20 g
- 10 70 gew.-%iger wäßriger Sorbitlösung (bzw. anstelle der Sorbitlösung 23 g Ethylenglykol oder 12,5 g Glycerin oder 20 g Diethylenglykol oder 20 g 1,2-Propylenglykol) versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 µm fil-
- 15 triert.

Weitere Angaben zu den auf diese Weise erhaltenen Pigmentzubereitungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Prozentangaben handelt es sich jeweils um Gew.-%.

20

25

30

35

40

45

	Zubereitung Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
C.I.Pigment Yellow 138	4 %						
C.I.Pigment Red 146		4 %					
C.I.Pigment Blue 15:3			4 %			3 %	2 %
C.I.Pigment Black 7				4 %			
C.I.Pigment Green 7							
C.I.Pigment Violet 19					4 %		
C.I.Vat Yellow 46							
C.I.Vat Red 1							
C.I.Vat Blue 5							
Dispergiemittel	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'
Polyethylenglykol	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %
Ethylenglykol							
Glycerin							
Diethylenglykol							
1,2-Propylenglykol							
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylen-harnstoff	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %
vollentsalztes Wasser	64,5 %	64,5 %	64,5 %	64,5 %	64,5 %	65,5 %	66,5 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

	Zubereitung Nr.						
	8	9	10	11	12	13	
C.I.Pigment Yellow 138							
C.I.Pigment Red 146							
C.I.Pigment Blue 15:3		4 %	4 %				
C.I.Pigment Black 7							
C.I.Pigment Green 7	4 %						
C.I.Pigment Violet 19							
C.I.Vat Yellow 46				4 %			
C.I.Vat Red 1					4 %		
C.I.Vat Blue 5						4 %	
Dispergiermittel	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	
Polyethylenglykol	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	8 %	
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit	20 %			20 %	20 %	20 %	
Ethylenglykol							
Glycerin		20 %					
Diethylenglykol			20 %				
1,2-Propylenglykol							
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	
vollentsalztes Wasser	64,5 %	64,5 %	64,5 %	64,5 %	64,5 %	64,5 %	
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	

	Zubereitung Nr.						
	14	15	16	17	18	19	
C.I.Pigment Yellow 138	4 %					4 %	
C.I.Pigment Red 146				4 %			
C.I.Pigment Blue 15:3		4 %					
C.I.Pigment Black 7			4 %				
C.I.Pigment Green 7							
C.I.Pigment Violet 19					4 %		
C.I.Vat Yellow 46							
C.I.Vat Red 1							
C.I.Vat Blue 5							
Dispergiermittel	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	2 % B1'	
Polyethylenglykol	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	4 %	
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit							
Ethylenglykol							
Glycerin	12,5 %	12,5 %	12,5 %	12,5 %	12,5 %	12,5 %	
Diethylenglykol							
1,2-Propylenglykol							
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %	
vollentsalztes Wasser	76,8 %	76,8 %	76,8 %	76,8 %	76,8 %	76,8 %	
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	

	Zubereitung Nr.				
	20	21	22	23	24
C.I.Pigment Yellow 138	5 %				5 %
C.I.Pigment Red 146					
C.I.Pigment Blue 15:3		5 %			
C.I.Pigment Black 7			5 %		
C.I.Pigment Green 7					
C.I.Pigment Violet 19				5 %	
C.I.Vat Yellow 46					
C.I.Vat Red 1					
C.I.Vat Blue 5					
Dispergiemittel	2,4 % B2'	2,4 % B2'	2,4 % B2'	2,4 % B2'	2,4 % B2'
Polyethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit					
Ethylenglykol					33 %
Glycerin	12,5 %	12,5 %	12,5 %	12,5 %	
Diethylenglykol					
1,2-Propylenglykol					
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %
vollentsalztes Wasser	74,4 %	74,4 %	74,4 %	74,4 %	53,9 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

	Zubereit- ung Nr.	Zubereitung Nr.			
		25	26	27	28
C.I.Pigment Yellow 138					29
C.I.Pigment Red 146					5 %
C.I.Pigment Blue 15:3	5 %				5 %
C.I.Pigment Black 7			5 %		
C.I.Pigment Green 7					
C.I.Pigment Violet 19			5 %		
C.I.Vat Yellow 46					
C.I.Vat Red 1					
C.I.Vat Blue 5					
Dispergiermittel	2,4 % B2'	2,4 % B2'	2,4 % B2'	2,4 % B2'	2,4 % B2'
Polyethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit					
Ethylenglykol	33 %	33 %	33 %	33 %	
Glycerin					
Diethylenglykol					
1,2-Propylenglykol					20 %
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %	0,55 %
vollentsalztes Wasser	53,9 %	53,9 %	53,9 %	53,9 %	66,9 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

	Zubereitung Nr.	
	30	31
C.I. Pigment Yellow 138		
C.I. Pigment Red 146		
C.I. Pigment Blue 15:3		
C.I. Pigment Black 7	5 %	
C.I. Pigment Green 7		
C.I. Pigment Violet 19		5 %
C.I. Vat Yellow 46		
C.I. Vat Red 1		
C.I. Vat Blue 5		
Dispergiemittel	2,4 % B2'	2,4 % B2'
Polyethylenglykol	5 %	5 %
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit		
Ethylenglykol		
Glycerin		
Diethylenglykol		
1,2-Propylenglykol	20 %	20 %
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,15 %	0,15 %
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylenharnstoff	0,55 %	0,55 %
vollentsalztes Wasser	66,9 %	66,9 %
Gesamt	100 %	100 %

II) Prüfung der physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften der Pigmentzubereitungen

5

Die Pigmentzubereitungen 1 bis 31 waren unbegrenzt stabil und zeigten keine Koagulation.

10

Ihre physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt und wurden wie folgt geprüft:

1) Oberflächenspannung

15

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 3 Messungen.

2) Viskosität

20

Die kinetische Viskosität wurde nach der Ubbelohde Methode (DIN 51662) bestimmt.

3) pH-Wert

25

Der pH-Wert wurde mit pH-Meter 763 der Fa. Knick bestimmt.

4) Koagulationstest

30

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Tinten während des Druckvorgangs in den Düsen. Die Neigung der Tinten, Ablagerungen und Verstopfungen in den Düsen zu bilden, wurde wie folgt überprüft:

35

Als Testgerät wurde ein Stylus Color 500 Bubble Jet-Drukker der Fa. Epson verwendet.

40

Zunächst wurde das mittlere Tropfengewicht in Abhängigkeit der an die Düsen angelegten Spannung ermittelt. Anschließend wurden bei konstanter Spannung 1 Million Impulse an jede Düse gegeben und danach erneut das mittlere Tropfengewicht einer definierten Tropfenanzahl bestimmt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 10 mal wiederholt.

45

29

Bei idealem Verhalten der Tinten sollte das mittlere Tropfengewicht über den Versuchszeitraum konstant bleiben.

5 Die Veränderung des Tropfengewichtes der einzelnen Tinten ist in Tabelle 2 angeführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

	Zubereitung Nr.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Oberflächenspannung [mM/m]	57,8	52,3	57,4	61,4	56,3	62,4	62,3	62,1	59,4	49,4	56,6
kinetische Viskosität [mm ² /s]	3,3	3,3	4,7	6,2	3,5	4,4	2,8	7,3	9,6	13,3	11,1
pH-Wert	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	6,9
Tropfengewicht [ng]	154	121	92	107	122	115	153	108	124	115	80
Kogationstest (b: bestanden)	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

	Zubereitung Nr.									
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Oberflächenspannung [mM/m]	45,8	46,4	50,3	50,5	51,2	49,9	53,1	48,2	50,2	50,5
kinetische Viskosität [mm ² /s]	4,6	2,7	3,6	4,1	3,8	3,5	3,5	3,7	3,8	4,9
pH-Wert	6,9	7,0	7,9	7,9	7,9	7,8	8,0	8,0	7,8	7,9
Tropfengewicht [ng]	120	140	129	115	132	130	125	131	128	114
Kogationstest (b: bestanden)	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

	Zubereitung Nr.									
	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Oberflächenspannung [mM/m]	50,4	50,2	49,4	49,8	49,0	48,2	46,2	47,5	45,7	47,2
kinetische Viskosität [mm ² /s]	4,0	3,7	4,9	5,7	5,1	5,0	5,1	5,9	5,4	5,1
pH-Wert	8,0	7,9	7,8	7,9	8,0	7,8	8,0	8,1	7,9	7,8
Tropfengewicht [ng]	134	130	125	117	138	131	123	113	128	125
Kogationstest (b: bestanden)	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

III) Verwendung der Pigmentzubereitungen als Tinten im Ink-Jet-Verfahren

5 a) Mit den Pigmentzubereitungen 1 bis 10 wurde unter Verwendung eines handelsüblichen Ink-Jet-Druckers der Firma Hewlett-Packard (HP 500) bzw. unter Verwendung eines handelsüblichen Ink-Jet-Druckers der Firma Epson (Stylus Color 500) ein Testbild (jeweils ein 3 cm breiter und 20 cm langer Streifen) mit einer Auflösung von 10 300 dpi bzw. 720 dpi auf die folgenden Substrate gedruckt:

15 - handelsübliche, für die genannte Auflösung geeignete Papiere (Intercopy, Premium Glossy der Fa. Hewlett-Packard; Special Coated Paper for 720 dpi Printing der Fa. Epson):

20 - auf Papier kaschierte Baumwolle;

- auf Papier kaschierte Aluminiumfolie.

25 Mit den Pigmentzubereitungen 1 bis 10 wurden bei beiden Druckern auf allen Substraten brillante Drucke erhalten. Die farbigen Drucke wiesen im Vergleich zur Wollskala Lichtechtheiten > 6 auf. Im Vergleich zu farbstoffhaltigen Tinten wurden deutlich bessere Wasserechtheiten beobachtet.

30 b) Die Pigmentzubereitung 3 wurde vollflächig auf Baumwollgewebe (Fadenzahl 23/cm) verdruckt.

35 Zur Erhöhung der Reib-, Wasser- und Waschechtheit des Druckes wurde anschließend

A) eine 40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines handelsüblichen thermisch härtbaren Textilbinders auf Basis eines Acrylat/Styrol-Copolymerisats, die 2 Gew.-% Diammoniumhydrogenphosphat als Säurespender enthielt, 40 oder

B) eine 40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines UV-härtbaren Polyurethans, erhalten analog Beispiel 1 der EP-A-704 463 unter Einsatz eines Polyesters mit einem 45 mittleren Molekulargewicht von ca. 1000 (Zahlenmit-

34

tel), die 3 Gew.-% 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon als Photoinitator enthielt,

aufgebracht.

5

Die Härtung des Bindemittels A) erfolgte durch 5 minütiges Erhitzen auf 150°C in einem Trockenschrank, die Härtung des Bindemittels B) wurde durch Belichtung auf einem UV-Bandbelichter der Firma Fusion (D-Strahler, 120 W/cm, Härtungsgeschwindigkeit 10 m/min) vorgenommen.

10

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie die bei der Prüfung der Waschechtheit (DIN 54011 = ISO 105C04) und der Reibechtheit (DIN 54021 = ISO 105X12) erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

15

Tabelle 3

20	Pigment-zubereitung Nr.	3	3	3	3
	Bindemittel	A	A	A	B
	Auftrags-verfahren	Siebdruck	Klotzen	Spritzen	Spritzen
25	Waschechtheit	4 - 5	4	4 - 5	3 - 4
	Reibechtheit	4	4	4	3 - 4
30	Griff	mittelhart	mittelhart	weich	weich bis mittelhart

c) Mit den Pigmentzubereitungen 11 bis 13 sowie einer Schwarz-Zubereitung (Nr. 14), erhalten durch Mischen von 17 g der Zubereitung 11, 17 g der Zubereitung 12 und 64 g der Zubereitung 13, wurde unter Verwendung des Desk Jet 500 Druckers der Fa. Hewlett-Packard ein Testbild (jeweils ein 4 cm breiter und 20 cm langer Streifen) auf unbehandeltes Baumwollgewebe (Fadenzahl 23/cm) gedruckt.

35

40

Der jeweils erhaltene Druck wurde anschließend nach dem sog. 2 pH-Verfahren, das z.B. in Technische Information "Druck mit Küpenfarbstoffen auf Cellulosefasern", BASF Aktiengesellschaft (1993) beschrieben ist, fixiert.

45

In allen Fällen wurde Drucke mit hoher Licht-, Wasch- und Reibechtheit erhalten.

Patentansprüche

1. Pigmentzubereitungen für das Ink-Jet-Verfahren, enthaltend
5
A) mindestens ein feinteiliges, organisches oder anorganisches Pigment,
B) ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-
10 Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder von oxalkylierten Phenolen und
C) Wasser
15 als wesentliche Bestandteile.
2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, die, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung,
20 0,1 bis 20 Gew.-% der Komponente (A),
0,1 bis 20 Gew.-% der Komponente (B) und
mindestens 35 Gew.-% der Komponente (C)
enthalten.
25
3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die zusätzlich einen mehrwertigen Alkohol und/oder ein Polyalkylenglykol mit einem höheren Siedepunkt als Wasser als Komponente (D) enthalten.
30
4. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 3, die, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 35 Gew.-% der Komponente (D) enthalten.
- 35 5. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen 95 % der enthaltenen Pigmentteilchen (A) $\leq 1 \mu\text{m}$ sind.
6. Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten im Ink-Jet-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1
40 bis 5 auf das Substrat aufdruckt und den erhaltenen Druck gewünschtenfalls anschließend fixiert.

36

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fixierung des Drucks ein Bindemittel, gewünschtenfalls in Form einer Dispersion oder Emulsion, aufträgt und dessen Härtung bewirkt oder eine Folie auflaminiert.

5

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dispersion oder Emulsion eines thermisch härtbaren Bindemittels, eines durch Luftoxidation trocknenden Bindemittels oder eines strahlungshärtbaren Bindemittels, die gewünschtenfalls zusätzlich einen Photoinitiator enthalten kann, oder eine physikalisch trocknende Bindemitteldispersion oder -emulsion aufträgt.

10

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Härtung des Bindemittels durch Einwirkung von IR- oder Mikrowellenstrahlung, von Elektronenstrahlen oder von energiereicher elektromagnetischer Strahlung vornimmt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D11/00 C09D17/00 B41M7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D C09B B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 538 549 A (MASAHITO KATO) 23 July 1996 see abstract see column 3, line 48 see column 4, paragraph 1; table 1 ---	1-6
X	GB 1 551 829 A (ICI) 5 September 1979 see page 1, line 40-42 see page 2, line 39-53 see page 2, line 80-86 see page 2, line 113-121 see examples 1-4 ---	1,5,6
X	DE 36 41 677 A (BAYER) 9 June 1988 see claims; example 2 --- -/--	1,3,4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 October 1998		Date of mailing of the international search report 05/11/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 98/03708

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 542 052 A (HOECHST) 19 May 1993 see abstract see page 2, line 43-54 see page 3, line 14-15 see page 3, line 23-24 ---	1,2
A	DE 44 13 242 A (BASF LACKE + FARBEN) 19 October 1995 see abstract ---	6-9
A	EP 0 518 621 A (TEKTRONIX INC.) 16 December 1992 see abstract -----	6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03708

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5538549 A	23-07-1996	JP 7331147 A	19-12-1995
GB 1551829 A	05-09-1979	AU 1722376 A	02-03-1978
		BE 845953 A	08-03-1977
		BR 7606070 A	23-08-1977
		DE 2641550 A	24-03-1977
		FR 2323435 A	08-04-1977
		JP 52036584 A	19-03-1977
		NL 7610186 A	17-03-1977
DE 3641677 A	09-06-1988	NONE	
EP 542052 A	19-05-1993	AT 137254 T	15-05-1996
		DE 59206109 D	30-05-1996
		ES 2086613 T	01-07-1996
		FI 924912 A	02-05-1993
DE 4413242 A	19-10-1995	AT 170137 T	15-09-1998
		CA 2185245 A	26-10-1995
		DE 59503348 D	01-10-1998
		WO 9528291 A	26-10-1995
		EP 0756547 A	05-02-1997
EP 518621 A	16-12-1992	DE 69215763 D	23-01-1997
		DE 69215763 T	10-07-1997
		JP 2528772 B	28-08-1996
		JP 7101172 A	18-04-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03708

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D11/00 C09D17/00 B41M7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C09B B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 538 549 A (MASAHITO KATO) 23. Juli 1996 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 3, Zeile 48 siehe Spalte 4, Absatz 1; Tabelle 1 ---	1-6
X	GB 1 551 829 A (ICI) 5. September 1979 siehe Seite 1, Zeile 40-42 siehe Seite 2, Zeile 39-53 siehe Seite 2, Zeile 80-86 siehe Seite 2, Zeile 113-121 siehe Beispiele 1-4 ---	1,5,6
X	DE 36 41 677 A (BAYER) 9. Juni 1988 siehe Ansprüche; Beispiel 2 ---	1,3,4
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03708

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 542 052 A (HOECHST) 19. Mai 1993 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 43-54 siehe Seite 3, Zeile 14-15 siehe Seite 3, Zeile 23-24 ----	1,2
A	DE 44 13 242 A (BASF LACKE + FARBEN) 19. Oktober 1995 siehe Zusammenfassung ----	6-9
A	EP 0 518 621 A (TEKTRONIX INC.) 16. Dezember 1992 siehe Zusammenfassung -----	6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03708

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5538549 A	23-07-1996	JP 7331147 A	19-12-1995
GB 1551829 A	05-09-1979	AU 1722376 A	02-03-1978
		BE 845953 A	08-03-1977
		BR 7606070 A	23-08-1977
		DE 2641550 A	24-03-1977
		FR 2323435 A	08-04-1977
		JP 52036584 A	19-03-1977
		NL 7610186 A	17-03-1977
DE 3641677 A	09-06-1988	KEINE	
EP 542052 A	19-05-1993	AT 137254 T	15-05-1996
		DE 59206109 D	30-05-1996
		ES 2086613 T	01-07-1996
		FI 924912 A	02-05-1993
DE 4413242 A	19-10-1995	AT 170137 T	15-09-1998
		CA 2185245 A	26-10-1995
		DE 59503348 D	01-10-1998
		WO 9528291 A	26-10-1995
		EP 0756547 A	05-02-1997
EP 518621 A	16-12-1992	DE 69215763 D	23-01-1997
		DE 69215763 T	10-07-1997
		JP 2528772 B	28-08-1996
		JP 7101172 A	18-04-1995